

明 細 書

フッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントおよびその製造方法

5 技術分野

本発明は、高強度且つ柔軟で、糸よれが発生し難く、特に釣糸に好適なフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントおよびその製造方法に関する。

背景技術

- 10 フッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントは、強靱性、耐衝撃性、張力伝播特性（感度ないし魚信探知性）及び耐候性などの諸特性に優れ、しかも高比重（1.79）で水中に沈み易く、水の屈折率（1.33）に近い屈折率（約1.42）を有しているため水中での表面反射が少なく透明で見え難く、更に吸水性がほとんど無いため、これら諸特性を水中でも長時間維持できるという利点を有する。これら諸
- 15 特性は、道糸およびハリス（鉤素）を含む釣糸、とくにハリスに最適な特性を示すといえる。特に、ハリス用途には、結び目における引張強度、すなわち結節強度が最重要視される。

- フッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントの結節強度を高めるには、原料としてより高分子量の樹脂を使用し、またモノフィラメント製造時の延伸倍率を大きくして高配向化することが有効である。しかし、フッ化ビニリデン系樹脂は本来その結
- 20 晶性および弾性率の高さからモノフィラメントが硬いという特性を有するが、高重合度化および高配向化を図れば、その硬さが一層増し、糸よれが酷くなり、使いづらいものになってしまうという欠点がある。そのため、高結節強度と低糸よれ性を十分に両立するフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントは得られていなかったの
- 25 が実情である。また糸よれに関する糸質としては、これまで糸スプールから引き出した時に付いている糸癖や、単なる糸癖の改良、あるいはその取れ易さといった観点からの検討は行われてきたが、使用の継続に伴なう糸癖、すなわち糸スプールから引き出した使い始めは真っ直ぐでも、魚を掛けた後に生じる撚れや縮れ、また魚を掛けていなくとも水中での使用に伴い経時的に発生する不自然な糸癖、について
- 30 の検討はなされていなかった。従って、これら経時的使用に伴って起るものも総称して、「糸よれ」の防止に関して真の検討が望まれるところである。

かかるフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントの特性改善に係る従来技術とし

ては、(1) 2段延伸後融点を越える温度で緊張熱処理し、表層のみを低配向させた
弗化ビニリデン系樹脂モノフィラメント(下記特許文献1)、(2) 延伸後の平均複屈折率(Δn)が 2.5×10^{-3} 以上となる延伸倍率で延伸し、次いで500～
1000℃の不活性気体中で、0.02～0.2秒の高温短時間熱処理を、1.0
5 ～1.2倍に延伸しつつ行う事を特長とする高強度ポリフッ化ビニリデンモノフィ
ラメントの製造方法(下記特許文献2)、(3) 延伸倍率を緩和工程まで含めて最終的に5.2～5.6
倍の比較的低めに抑える事により伸張時の弾性率を変える事により糸癖が付き難いか、
または糸癖を取り易くする方法(下記特許文献3)、
(4) 6.0倍程度の延伸倍率で1段延伸のみを行う事により、高強度でありなが
10 ら、直線性が極めて優れたモノフィラメントを得る製造方法(下記特許文献4)、
(5) 延伸されたPVDFモノフィラメントを、温度が220℃以上300℃未満の気相中で、
緩和率が4%以上10%未満、且つ、通過時間が5秒以下となる条件で緩和熱処理をする事
により、十分な結節強度と巻癖の改善性を両立できる製造方法(下記特許文献5)、
(6) ポリエステル系可塑剤を多量に添加する方法、
15 (7) コポリマーを使用する方法、等が既に提案されている。しかし、これらは、
いずれも未だ満足なものとは云い難い。

すなわち、上記(1)及び(2)の製造方法は高結節強度化、または耐摩耗性の向上を図った
ものであり、また、(3)や(4)は、糸癖の付き難さや直線性の向上を図ったものであるが、
延伸倍率が低かったり、1段延伸のみでは配向度が上がらず高結節強度は期待できない。
20 (5)の製造方法では、緩和熱処理を多く施し過ぎると強度低下が大きくなると言った問題が生じる。
更に(6)可塑剤を多量に添加した場合、強度が大きく低下するばかりか、添加した可塑剤がブリードし、
糸表面が白く粉を吹いた様になる、(7)コポリマーを単純に使用したのでは、柔かくな
るばかりで高結節強度とを兼ね備えたモノフィラメントにはならない、と言った
25 問題点を包含している。

特許文献1：特公平3-50001号公報

特許文献2：特開平7-54211号公報

特許文献3：特開平10-298825号公報

特許文献4：特開2000-192327号公報

30 特許文献5：特開2001-200425号公報(対応US-B6677416)

発明の開示

従って、本発明の主要な目的は、高結節強度で代表される機械的強度と、優れた耐糸よれ性を兼ね備えたフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントおよびその製造方法を提供することにある。

- 5 本発明者らの研究によれば、高いインヘレント粘度で代表される高重合度フッ化ビニリデン系樹脂の高延伸モノフィラメントであっても高温高伝熱媒体による極短時間の緩和熱処理により、高結節強度を維持しつつ、耐糸よれ性が著しく改善されることが見出された。

- 10 本発明のフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントは、上述の知見に基づくものであり、インヘレント粘度が 1.40 dl/g 以上のフッ化ビニリデン系樹脂からなり、結節強度（JIS L1013）が 600 MPa 以上、且つ引張最大荷重（JIS K7113）の概ね50%の引張荷重を1分間印加し荷重解放後3時間経過後の糸よれ指数が0.9以上であることを特徴とするものである。

- 15 また、本発明のフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントの製造方法は、熔融紡糸後延伸されたフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントを、温度 $140\sim 175^{\circ}\text{C}$ の加熱油浴中で0.05～0.5秒の極短時間の高温緩和熱処理に付すことを特徴とするものである。

- 20 本発明において、延伸後のフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントの高温油浴槽中での極短時間緩和熱処理により高結節強度を維持しつつ耐糸よれ性が著しく改善される理由は必ずしも明らかではないが、極短時間処理であるため結晶化をそれほど起さずに、モノフィラメントを構成するフッ化ビニリデン系樹脂の非晶部の配向が効果的に緩和されたためと推定される。

発明を実施するための最良の形態

- 25 以下、本発明のフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメント及びその製造方法に係る好適な実施形態について説明する。

<フッ化ビニリデン系樹脂>

- 30 本発明において用いられるフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデン樹脂の単独重合体を好ましく使用できる。また、これに限られるものではなく、他のフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデンモノマー及びこれと共重合可能なモノマーの一種又は二種以上との共重合体、或いは、この共重合体とフッ化ビニリデン樹脂の単独重合体との混合物等が挙げられる。

フッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーとしては、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、フッ化ビニル等が例示され、これら単独で又は二種以上混合して用いることができる。これらフッ化ビニリデン系樹脂中のフッ化ビニリデン樹脂の含有率は、好ましくは50mol%以上、
5 より好ましくは、60mol%以上、特に好ましくは80mol%以上であると好適である。

本発明においては、インヘレント粘度（樹脂4gを1リットルのN、N-ジメチルホルムアミドに溶解させた溶液の30℃における対数粘度をいう。以下、しばしば「 η_{inh} 」で表わす）が1.40dl/g以上で表わされる高分子量のフッ化ビニリデン系樹脂を用いる。このような高分子量のフッ化ビニリデン系樹脂は、適切な高配向化を施すことにより、容易に高い結節強度を有するモノフィラメントを形成可能であるが、同時に高い糸よれ性を発現しがちであるという難点を有していたが、本発明により、高結節強度を維持しつつ、優れた耐糸よれ性が付与されるために、特に有効に用いられるものである。インヘレント粘度の上限は、高強度モノフィラメントを与えるために通常採用される熔融紡糸および延伸適性を維持できる範囲が望ましい。
15

本発明で用いるフッ化ビニリデン系樹脂には、その性質を損なわない範囲で各種有機顔料等の添加剤、ポリエステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、フラバントロンで代表される核剤、或いは、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリエステル、アクリル酸メチル-イソブチレン共重合体等のフッ化ビニリデン樹脂との相溶性が良好な樹脂を混合して成る組成物等が含まれていてもよい。このような組成物中のフッ化ビニリデン系樹脂の含有率としては、好ましくは、60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上であることが望ましい。
20

また、上述の可塑剤としては、繰り返し単位組成が炭素数2～4のジアルコールと炭素数4～6のジカルボン酸とのエステルより成り、末端基が炭素数1～3の一価の酸基若しくは一価のアルコール残基より成り、且つ、分子量が1500～4000のポリエステルが好ましく用いられる。可塑剤は、フッ化ビニリデン系樹脂100質量部当り、0.5～10質量部の割合で用いることが好ましい。
25

<フッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメント>

本発明のフッ化ビニリデン系樹脂（以下、代表して「PVDF」と称する）モノフィラメントは、単一層又は複数層で構成されたものであり、少なくとも表層（鞘材）がPVDFから成るものである。つまり、モノフィラメントがPVDFの単一
30

層で構成されていてもよいし、複数層から成る場合に、内層（芯材）が、例えば、ポリアミド、ポリオレフィン等のP V D F以外の熱可塑性樹脂から成る単一層又は複数層で構成され、最表層（鞘材）がP V D Fから成っていてもよい。好ましくは、モノフィラメントが単一層又は複数層のいずれで構成されていても、全体がP V D Fから成ると好適である。

本発明のP V D Fモノフィラメントの好ましい一態様は、芯および鞘がともにP V D Fからなる芯-鞘積層構造を有するものであり、特に η_{inh} が相対的に高いP V D F芯部と、 η_{inh} が相対的に低いP V D F鞘部との組合せからなる積層構造を有するものである。前述したように、 η_{inh} の高いP V D Fは一般に熔融紡糸と高倍率延伸が困難になる傾向を有するが、上記芯-鞘構造とすることにより芯部に η_{inh} の高いP V D Fを用いても、熔融紡糸および高倍率延伸が可能になり実効 η_{inh} の高いP V D Fモノフィラメントが形成可能だからである。ここで実効 η_{inh} は、芯部P V D Fの η_{inh} と鞘部P V D Fの重量に基づく加重平均として求められるものであるが、簡便には芯-鞘構造を有するモノフィラメントの濃度4 g / リットルのN、N-ジメチルホルムアミド溶液中の30℃での対数粘度をそのまま用いることができる。

本発明のP V D Fモノフィラメントは、600MPa以上、好ましくは650MPa以上の結節強度（J I S L 1 0 1 3）を有するとともに、引張最大荷重（J I S K 7 1 1 3）の概ね50%の引張荷重を1分間印加し荷重解放後3時間経過後の糸よれ指数が0.9以上、好ましくは0.92以上であることを特徴とするものである。

ここで糸よれ指数は、高強度P V D Fモノフィラメントの耐糸よれ性を示す実用特性として規定されるものであり、以下の方法により測定される。すなわち、撚き胴直径44mmのスプールにモノフィラメント試料を撚き取り、スプールとともに40℃に加温したオープン内に7日間放置する。その後、室温雰囲気（23℃、65%RH）に戻したのち、スプールからモノフィラメントを約1mの長さに取り出し、引張試験機（東洋精機製作所社製「ストログラフR II型」）の上下チャック間に、垂直直線状に伸ばし、垂直試長500mmとなるように挟み込む。次いでモノフィラメント試料をクロスヘッド速度500mm / 分にて引張り、モノフィラメント試料の引張最大荷重（J I S K 7 1 1 3）の概ね50%に相当する負荷荷重（糸径毎に下表1に示す）がかかったところで1分間保持し、その後、下チャックの直上でモノフィラメントを切断する。その後上チャックから自重で懸垂されたモ

- ノフィラメント試料について、1分、1時間および3時間経過した時点で、それぞれ試料モノフィラメントの上チャックから懸垂される試料下端までの垂直長を測定し、それぞれ初期モノフィラメント長500mmで割った値を糸よれ指数として求める。各モノフィラメント試料につき、測定数 $n=3$ として、測定を行い、平均の糸よれ指数を求める。この糸よれ指数が1に近いもの程、またこの数値が経時的に低下しないものほど糸よれが起き難いものであり、これは実釣試験でも確かめられている。従って、荷重解放後3時間での糸よれ指数が0.90以上であることで、本発明のPVDフモノフィラメントを規定するものである。

〔表1〕

糸よれ試験時負荷荷重条件一覧

| 糸径[mm] | 0.06 | 0.13 | 0.16 | 0.22 | 0.26 | 0.29 | 0.40 |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|
| 負荷荷重[N] | 1.0 | 4.9 | 7.8 | 14.7 | 19.6 | 24.5 | 49.0 |

10

本発明のPVDフモノフィラメントの糸径（直径）は、特に限定されるものではないが、好ましくは $52\mu\text{m}$ （釣り糸として0.1号）～ 1.81mm （120号）、特に好ましくは、 $100\sim1000\mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。

- 次に本発明によるPVDフモノフィラメントの製造方法を、その好適な実施形態について説明する。まず、上述したPVDフ及び可塑剤等の混合組成物を熔融押出ししてペレット状にする。これを所定径、例えば、 $20\sim50\text{mm}\phi$ の熔融押出機を用い、所定の樹脂温度、例えば、 $240\sim320^\circ\text{C}$ で熔融紡糸する。続いて、熔融紡糸したモノフィラメントを冷媒浴（例えば、温度 $30\sim80^\circ\text{C}$ の水浴）中で冷却して未延伸のPVDフモノフィラメントを得る。

- ここで、単一層から成るPVDフモノフィラメントを得る場合には、単一種類のフッ化ビニリデン系樹脂を用いればよく、複数層から成るものを得る場合には、組成、粘性、添加物等の異なる又は同等のフッ化ビニリデン系樹脂、他の樹脂、これらのうち何れかを含む組成物、又はこれらの樹脂若しくは組成物の混合物を材料として使用すればよい。先述したように、PVDフモノフィラメントを複数層で構成するときには、25 鞣材にフッ化ビニリデン系樹脂又はその組成物を用い、芯材としてフッ化ビニリデン系樹脂、他の樹脂、これらのうち何れかを含む組成物、又は、これらの樹脂若しくは組成物の混合物を用いることができる。

次に、得られた未延伸のPVDフモノフィラメントを、引き続き、熱媒浴（例えば、温度 $150\sim170^\circ\text{C}$ のグリセリン浴）中で、例えば、5～6倍程度に延伸す

る（一段目延伸）。これを、さらに熱媒浴（例えば、温度160～175℃のグリセリン浴）中で、例えば、1～1.3倍程度に延伸する（二段目延伸）。このように、一段目延伸と二段目延伸とから、延伸工程が構成されている。

この延伸工程における最終的な延伸倍率は、特に限定されるものではないが、本
5 発明においては、この延伸倍率が好ましくは5倍以上、より好ましくは5.9倍以上、さらに好ましくは6倍以上であることが望ましい。こうすれば、フッ化ビニリデン系樹脂の分子鎖の配向度が高められ、結節強度が600MPa以上で、3時間放置後の糸よれ指数が0.9以上である本発明のPVDFモノフィラメントを得るのに好適である。

10 次いで、延伸後のPVDFモノフィラメントを、温度が140～175℃、好ましくは145～170℃の加熱油浴中で0.05～0.5秒、好ましくは0.1～0.41秒の極短時間での高温緩和熱処理に付す。この際の緩和率（長さ収縮率）は、1～14%、特に3～12%の範囲が好ましい。

加熱油温が140℃未満あるいは熱処理時間が0.05秒未満であると所望の緩和率を通じて耐糸よれ性の改善効率が乏しくなる。他方加熱油温が175℃を超えるか、あるいは熱処理時間が0.5秒を超えると、600MPa以上の高結節強度
15 で代表される機械的強度の維持が困難になる。

加熱油浴を構成する熱媒としては、グリセリンが簡便に用いられるほか、シリコーン油、ポリエチレングリコールなど140～175℃の加熱温度において化学的に安定で過大な蒸気圧を示さない任意の熱媒が用いられる。
20

加熱処理後のPVDFモノフィラメントは、スプールに巻取られ、保存、流通、使用に供される。

このようにして得られた本発明のPVDFモノフィラメントは、上述の結節強度および糸よれ指数に加えて、好ましくは16～35%、特に好ましくは18～3
25 0%の結節伸度、および好ましくは1500～3500MPa、特に好ましくは2000～3000MPaのヤング率を有するものとなる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例および比較例に基づき、より具体的に説明する。なお、本明細書で記載する「糸よれ指数」（測定法は上述）以外の物性値は以下の測定法による測定値に基づくものである。
30

〔試験方法〕

（1）融点：JIS-K7121記載のDSC（示差走査熱量計）法に準じ、パー

キンエルマー社製DSC7を用い、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 N_2 雰囲気下で測定した吸熱ピーク温度を指す。

(2) インヘレント粘度 (η_{inh}) : 試料を、N、N-Dimethylformamideに 0.4 g/dl の濃度で溶解させて、その溶液の 30°C に於ける粘度を、Ubbelohde型粘度計を用いて測定した。この溶液粘度と同温度での溶媒粘度の比である相対粘度 η_r の自然対数 $\ln \eta_r$ に濃度の逆数 ($1/0.4\text{ (g/dl)}$) をかけて、インヘレント粘度 η_{inh} を求める。

(3) 結節強度 : 東洋精機製作所社製「ストログラフRII型」引張試験機を用い、 23°C $65\text{ RH}\%$ の室内で、試長 300 mm 、引張速度 300 mm/分 、測定数 $n=5$ にて、引張試験を行い、試料の中央に結節点を設け結節強度を測定した。

(4) ヤング率 : オリエンテック社製「テンシロンUTM-III-100型」引張試験機を用い、 23°C $65\text{ RH}\%$ の室内で、試長 100 mm 、引張速度 10 mm/分 、測定開始点を伸度 0% の点とし、終点を伸度 3% の点とし、ピッチ 0.1 mm 、測定数は $n=5$ にて測定した。データの処理は、オリエンテック社製データ処理ソフトを使用して、上記ヤング率を算出した。

<原料樹脂>

いずれも呉羽化学工業社製でインヘレント粘度の異なる下記の3種のPVDFを原料樹脂として用いた。

- 樹脂A : $\eta_{inh} = 1.7\text{ dl/g}$ 、融点 172°C (商品名「KF#1700」)
樹脂B : $\eta_{inh} = 1.5\text{ dl/g}$ 、融点 173°C (商品名「KF#1550」)
樹脂C : $\eta_{inh} = 1.3\text{ dl/g}$ 、融点 174°C (商品名「KF#1300」)

それぞれの樹脂 (100質量部) には必要に応じて2~6.5質量部のポリエステル系可塑剤 (アジピン酸-1, 2プロピレングリコール系ポリエステル) を配合した。

<モノフィラメント層構成>

下記層構成のモノフィラメントを形成した。

層構成 (1) : 芯材樹脂A + ポリエステル系可塑剤4質量部 / 鞘材樹脂C + ポリエステル系可塑剤2質量部

層構成 (2) : 芯材樹脂B + ポリエステル系可塑剤6.5質量部 / 鞘材樹脂C + ポリエステル系可塑剤5質量部

層構成 (3) : 樹脂C + ポリエステル系可塑剤5質量部の単層

(比較例1)

層構成（１）処方原料を用い、 $\phi 35\text{ mm}$ の押出機二台、押出温度 310°C 、 $\phi 1.3\text{ mm}$ 複合ノズルを用いて、複合比率（重量比）は、芯：鞘＝８：２にて紡糸した後、冷却温度 50°C の水中に於いてクエンチ（急冷）し、次いで 167°C のグリセリン浴中で５．４５倍に延伸し、次いで 172°C のグリセリン浴中で更に１．１５倍、トータル６．２７倍に延伸し、これを次いで温水温度 87°C 、滯浴時間１０．５秒、緩和倍率７％で緩和熱処理を行い、直径 0.29 mm のモノフィラメントを得た。

上記モノフィラメント製造の概要および得られたモノフィラメントの結節強度および糸よれ指数（荷重解放後１分、１時間および３時間後の値のほかにスプールから巻き戻し後、直ちに上チャックから垂直に自重で懸垂させたときの値を併記する）を、後記比較例および実施例のものとまとめて後記表２に示す。

得られたモノフィラメントは、 720 MPa と十分な結節強度を有しているものの、糸よれ指数が低く（荷重解放３時間後で 0.81 ）、且つこの糸よれ指数は経時的に低くなる傾向が見られた。このモノフィラメントを使用して実際に実釣試験を行ったところ、釣糸スプールから巻出した時の巻き癖が酷く、更に手で引っ張り真っ直ぐに伸ばして使用していたが、魚が掛かってもいないにも係らず、経時的に糸に不自然な曲がりである糸よれが生じ、且つ、魚が掛かった後には糸が縮れてしまい、２回目以降は使えないものであった。

（比較例２）

芯材原料として、樹脂Ａの代わりによりインヘレント粘度の低い樹脂Ｂ（ $\eta_{inh} = 1.5$ ）を使用し、層構成（２）処方にて、芯側押出機 $\phi 35\text{ mm}$ 、鞘側押出機 $\phi 25\text{ mm}$ 、押出温度 280°C 、 $\phi 1.5\text{ mm}$ 複合ノズルを用いて紡糸し、冷却温度 55°C の水中においてクエンチ（急冷）し、次いで 167°C のグリセリン浴中で５．８倍に延伸し、次いで 170°C のグリセリン浴中で更に１．０６倍、トータル６．１７倍に延伸し、これを次いで温水温度 87°C 、滯浴時間９．３秒、緩和倍率６％で緩和熱処理した以外は、比較例１に同じ条件で、直径 0.29 mm のモノフィラメントを得た。

得られたモノフィラメントは、インヘレント粘度がより低い樹脂を使用したため、結節強度が低下した割には、糸よれ指数の向上は充分でなく、釣糸としては不満足なものであった。

（比較例３）

更にインヘレント粘度の低い樹脂Ｃ（ $\eta_{inh} = 1.3$ ）を使用し、層構成（３）

5 処方をして、 $\phi 3.5$ mmの押出機一台にて、押出温度 290°C 、 $\phi 2$ mm単層ノズルを用いて紡糸した後、冷却温度 50°C の水中に於いてクエンチ（急冷）し、次いで 168°C のグリセリン浴中で 5.23 倍に延伸し、次いで 172°C のグリセリン浴中で更に 1.04 倍、トータル 5.44 倍で延伸し、これを次いで温水温度 87°C 、滯
5 浴時間 8.70 秒、緩和率 7% で緩和熱処理を行い、直径 0.29 mmの単層モノフィラメントを得た。

得られたモノフィラメントは、糸よれを改善するため、低延伸倍率条件としたため、糸よれは改善されたものの、結節強度が低く、釣糸としては不満足なものであった。

10 （比較例4）

緩和熱処理槽として、乾熱緩和槽を使用し、温度 240°C 、滯浴時間 2.24 秒、緩和倍率 7% 条件にて緩和熱処理した以外は、比較例1と同じ条件で、直径 0.29 mmのモノフィラメントを得た。

15 得られたモノフィラメントは、熱伝達の悪い乾熱であるが高温で比較的短時間で緩和熱処理を行ったことにより、糸よれ試験直後の糸よれ指数が比較的高くなったものの、経時的に糸よれ指数が悪化してしまい（荷重解放後3時間で 0.87 ）、釣糸としては未だ不十分なものであった。

（実施例1）

20 比較例1において緩和熱処理槽として、延伸で使用している熱媒体と同じグリセリンを使用し、グリセリン温度 158°C 、滯浴時間 0.1 秒、緩和倍率 6% 条件にて、高温短時間緩和熱処理を行い、それ以外の条件は比較例1と同様にして直径 0.29 mmのモノフィラメントを得た。

25 得られたモノフィラメントは、結節強度が高い上に、糸よれ指数が高く、この糸を用いて実際に実釣試験を行ったところ、釣糸スプールから巻出した時の捲き癖が少なく、更に手で引っ張った際に容易に真っ直ぐになり、且つ使用中に経時的な糸よれは生じず、更に、魚が掛かっても糸の縮れや糸よれは僅かであり、数匹の魚（鯛等）を釣り上げることができた。なお、このモノフィラメントのヤング率を測定したところ、 2380 MPa であり、通常の温水緩和品（比較例1）に比べヤング率が約 400 MPa 低下しており、モノフィラメントに構造的な変化が起きている事が推察された。

（実施例2）

実施例1と同じグリセリン緩和熱処理槽を用い、グリセリン温度 165°C 、滯浴

時間 0.26 秒、緩和倍率 8 % 条件にて、高温短時間緩和熱処理を行い、それ以外は実施例 1 と同じ（すなわち比較例 1 と同じ）条件として、直径 0.26 mm のモノフィラメントを得た。

得られたモノフィラメントは、糸よれ指数が全試験時間に渡ってほぼ 1 の非常に素直なモノフィラメントであった。

（実施例 3 ～ 14）

原料層構成およびグリセリン緩和熱処理条件を後記表 2 に記載の通り変更する以外は実施例 1 と同様にして、いずれも高強度で、糸よれ指数の大きな、素直なモノフィラメントを得ることができた。

10 （実施例 15）

層構成（2）処方の原料を、芯側押出機 ϕ 3.5 mm、鞘側押出機 ϕ 2.5 mm、押出温度 280℃、 ϕ 1.0 mm 複合ノズルを用いて、複合比率（重量比）＝8：2 にて紡糸した後、冷却温度 35℃ の水中においてクエンチ（急冷）し、次いで 168℃ のグリセリン浴中で 5.72 倍に延伸し、次いで 170℃ のグリセリン浴中で更に 1.075 倍、トータル 6.15 倍に延伸し、これを次いでグリセリン温度 170℃、滯浴時間 0.05 秒、緩和倍率 5 % 条件にて、高温短時間緩和熱処理を行い、直径 0.14 mm のモノフィラメントを得た。

得られたモノフィラメントは、高結節強度でありながら、糸よれ指数が大きく素直で釣糸に好適なものであった。

20 （実施例 16）

層構成（1）処方の原料を、芯側押出機 ϕ 3.5 mm、鞘側押出機 ϕ 2.5 mm、押出温度 320℃、 ϕ 1.0 mm 複合ノズルを用いて、複合比率（重量比）＝8：2 にて紡糸した後、冷却温度 45℃ の水中においてクエンチ（急冷）し、次いで 167℃ のグリセリン浴中で 5.50 倍に延伸し、次いで 172℃ のグリセリン浴中で更に 1.145 倍、トータル 6.3 倍に延伸し、これを次いでグリセリン温度 160℃、滯浴時間 0.13 秒、緩和倍率 7 % 条件にて、高温短時間緩和熱処理を行い、直径 0.22 mm のモノフィラメントを得た。

得られたモノフィラメントは、高結節強度でありながら、糸よれ指数が大きく素直で釣糸に好適なものであった。

30 （実施例 17）

ϕ 1.2 mm 複合ノズルを用いて紡糸、グリセリン温度 165℃、滯浴時間 0.14 秒、緩和倍率 7 % 条件にて、高温短時間緩和熱処理を行い、それ以外は実施例

16と同じ条件とし、直径0.26mmのモノフィラメントを得た。

得られたモノフィラメントは、高結節強度でありながら、糸よれ指数が大きく素直で釣糸に好適なものであった。

(実施例18)

- 5 φ1.2mm複合ノズルを用いて紡糸、冷却温度55℃の水中においてクエンチ
 (急冷)し、次いで167℃のグリセリン浴中で5.55倍に延伸し、次いで17
 2℃のグリセリン浴中で更に1.14倍、トータル6.33倍に延伸し、これを次
 いでグリセリン温度165℃、滯浴時間0.41秒、緩和倍率6%条件にて、高温
10 短時間緩和熱処理を行い、それ以外は実施例16と同じ条件とし、直径0.40m
 mのモノフィラメントを得た。

得られたモノフィラメントは、高結節強度でありながら、糸よれ指数が大きく素直で釣糸に好適なものであった。

(実施例19)

- グリセリン温度170℃、滯浴時間0.25秒、緩和倍率7%条件にて、高温短
15 時間緩和熱処理を行い、それ以外は実施例18と同じ条件とし、直径0.40mm
 のモノフィラメントを得た。

得られたモノフィラメントは、高結節強度でありながら、糸よれ指数が大きく素直で釣糸に好適なものであった。

(比較例5～8)

- 20 グリセリン緩和熱処理条件を後記表2の通り変更する以外は、実施例1と同様に
 して直径0.29mmのモノフィラメントを得た。

別表の通り糸よれ指数が不十分であったり、緩和槽内でモノフィラメントが溶断したり糸弛みが発生する等、問題のあるものであった。

- 上記実施例および比較例におけるモノフィラメント製造条件の概要および得られ
25 たモノフィラメントの結節強度および糸よれ指数をまとめて、下表2に示す。

[表 2]

試験条件及び結果一覧

| 実施例 比較例 | 層構成 | 熱媒体 | 糸径 [mm] | 緩和 温度 [°C] | 滯浴 時間 [秒] | 緩和率 [%] | 結節 強度 [MPa] | 糸よれ指数 | | | |
|------------|-----|-------|------------|------------------|-----------------|------------|-------------------|---------------|-------|------|------|
| | | | | | | | | スプール 巻き戻し後 | 荷重解放後 | | |
| | | | | | | | | | 1分 | 1時間 | 3時間 |
| 比較例 1 | (1) | 温水 | 0.29 | 87 | 10.53 | 7 | 720 | 0.50 | 0.86 | 0.82 | 0.81 |
| 比較例 2 | (2) | 温水 | 0.29 | 87 | 9.30 | 6 | 667 | 0.43 | 0.90 | 0.88 | 0.87 |
| 比較例 3 | (3) | 温水 | 0.29 | 87 | 8.70 | 7 | 568 | 0.55 | 0.98 | 0.97 | 0.97 |
| 比較例 4 | (1) | 乾熱 | 0.29 | 240 | 2.24 | 7 | 724 | 0.55 | 0.93 | 0.89 | 0.87 |
| 実施例 1 | (1) | グリセリン | 0.29 | 158 | 0.1 | 6 | 731 | 0.71 | 0.94 | 0.93 | 0.92 |
| 実施例 2 | (1) | グリセリン | 0.29 | 165 | 0.26 | 8 | 729 | 0.77 | 1.01 | 1.00 | 0.99 |
| 比較例 5 | (1) | グリセリン | 0.29 | 127 | 0.06 | 6 | 714 | 0.67 | 0.92 | 0.89 | 0.87 |
| 実施例 3 | (1) | グリセリン | 0.29 | 145 | 0.06 | 6 | 715 | 0.71 | 0.94 | 0.93 | 0.92 |
| 実施例 4 | (1) | グリセリン | 0.29 | 157 | 0.06 | 6 | 721 | 0.74 | 0.95 | 0.94 | 0.94 |
| 実施例 5 | (1) | グリセリン | 0.29 | 170 | 0.1 | 6 | 731 | 0.57 | 0.96 | 0.91 | 0.92 |
| 実施例 6 | (1) | グリセリン | 0.29 | 175 | 0.1 | 6 | 712 | 0.57 | 0.99 | 0.95 | 0.95 |
| 比較例 6 | (1) | グリセリン | 0.29 | 180 | - | - | 溶 断 | | | | |
| 比較例 7 | (1) | グリセリン | 0.29 | 165 | 0.1 | 0 | 700 | 0.60 | 0.94 | 0.90 | 0.88 |
| 実施例 7 | (1) | グリセリン | 0.29 | 165 | 0.1 | 1 | 710 | 0.57 | 0.95 | 0.91 | 0.91 |
| 実施例 8 | (1) | グリセリン | 0.29 | 165 | 0.1 | 2 | 719 | 0.59 | 0.95 | 0.92 | 0.91 |
| 実施例 9 | (1) | グリセリン | 0.29 | 165 | 0.1 | 4 | 747 | 0.63 | 0.96 | 0.92 | 0.92 |
| 実施例 10 | (1) | グリセリン | 0.29 | 165 | 0.1 | 6 | 738 | 0.60 | 0.98 | 0.96 | 0.95 |
| 実施例 11 | (1) | グリセリン | 0.29 | 165 | 0.1 | 8 | 732 | 0.64 | 0.99 | 0.99 | 0.97 |
| 実施例 12 | (1) | グリセリン | 0.29 | 165 | 0.1 | 10 | 721 | 0.66 | 1.01 | 0.98 | 0.98 |
| 実施例 13 | (1) | グリセリン | 0.29 | 165 | 0.1 | 12 | 677 | 0.68 | 1.02 | 1.00 | 1.00 |
| 実施例 14 | (1) | グリセリン | 0.29 | 165 | 0.1 | 14 | 679 | 0.72 | 1.03 | 1.01 | 1.01 |
| 比較例 8 | (1) | グリセリン | 0.29 | 165 | 0.1 | 16 | 系 弛 み 発 生 | | | | |
| 実施例 15 | (2) | グリセリン | 0.14 | 170 | 0.05 | 5 | 759 | 0.95 | 0.98 | 0.96 | 0.95 |
| 実施例 16 | (1) | グリセリン | 0.22 | 160 | 0.13 | 7 | 698 | 0.75 | 1.00 | 0.99 | 0.99 |
| 実施例 17 | (1) | グリセリン | 0.26 | 165 | 0.14 | 7 | 676 | 0.69 | 0.94 | 0.96 | 0.96 |
| 実施例 18 | (1) | グリセリン | 0.40 | 165 | 0.41 | 6 | 638 | 0.70 | 1.02 | 1.00 | 0.99 |
| 実施例 19 | (1) | グリセリン | 0.40 | 170 | 0.25 | 7 | 651 | 0.62 | 0.99 | 0.98 | 0.98 |

産業上の利用可能性

- 上述したように本発明によれば、熔融紡糸後延伸されたフッ化ビニリデン系樹脂
- 5 モノフィラメントを温度 140～175℃の加熱油浴中で0.05～0.5秒の極短時間の高温緩和熱処理に付すという簡便な方法により、インヘレント粘度が1.40 dl/g 以上の高分子量フッ化ビニリデン系樹脂からなり、600 MPa 以上と高い結節強度を維持しつつかかる高結節強度フッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントの欠点であった耐糸よれ性が著しく改善され、特に釣糸に適したフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントが提供される。
- 10

請求の範囲

1. インヘレント粘度が 1.40 dl/g 以上のフッ化ビニリデン系樹脂からなり、
5 結節強度（JIS L1013）が 600 MPa 以上、且つ引張最大荷重（JIS K7113）の概ね50%の引張荷重を1分間印加し荷重解放後3時間経過後の糸よれ指数が0.9以上であることを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメント。
2. 糸よれ指数が0.92以上である請求項1に記載のモノフィラメント。
- 10 3. インヘレント粘度が相対的に高い芯部と、インヘレント粘度が相対的に低い鞘部とを含む芯-鞘積層構造を有する請求項1または2に記載のモノフィラメント。
4. 結節伸度が16～35%、ヤング率が $1500\sim3500\text{ MPa}$ である請求項
15 1～3のいずれかに記載のモノフィラメント。
5. 太さが $52\mu\text{m}\sim1.81\text{ mm}$ である請求項1～4のいずれかに記載のモノフィラメント。
- 20 6. 熔融紡糸後延伸されたフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントを、温度 $140\sim175^\circ\text{C}$ の加熱油浴中で0.05～0.5秒の極短時間の高温緩和熱処理に付すことを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントの製造方法。
7. 緩和熱処理に先立ってフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントが5倍以上に
25 延伸されている請求項6に記載の方法。
8. 緩和熱処理における緩和率が1～14%である請求項6または7に記載の方法。
9. 加熱油浴がグリセリン、シリコン油またはポリエチレングリコールからなる
30 請求項6～9のいずれかに記載の方法。
10. 請求項1～5のいずれかに記載のフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメント

からなる釣糸。

11. フッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントがスプールに捲かれている請求項10に記載の釣糸。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D01F8/10, 6/12, A01K91/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D01F8/10, A01K91/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 59-144614 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 18 August, 1984 (18.08.84), Claims; examples 1 to 6 & US 4521483 A | 1-11 |
| A | JP 10-292226 A (Toray Monofilament Co., Ltd.), 04 November, 1998 (04.11.98), Claims; examples 1, 2 (Family: none) | 1-11 |
| A | JP 9-119020 A (Unitika Ltd.), 06 May, 1997 (06.05.97), Claims; Par. No. [0017] (Family: none) | 1-11 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 December, 2004 (24.12.04)

Date of mailing of the international search report
18 January, 2005 (18.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014447

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 60-231815 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 18 November, 1985 (18.11.85), Claims & US 4629654 A | 1-11 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014447

Claim 1 relates to a vinylidene fluoride resin monofilament defined by the properties of "being made of a vinylidene fluoride resin which has an inherent viscosity of 1.40 or higher, having a knot tenacity (JIS L 1013) of 600 MPa or higher, and further having a twisting index, which is measured after 1-minute application of a tensile load about 50% of the maximum tensile load (JISK 7113), release from the load, and subsequent 3-hour standing, of 0.9 or higher." Claim 1 involves all of the vinylidene fluoride resin monofilaments having those properties. However, the monofilaments which are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to ones of the core-sheath structure having a specific inherent-viscosity relationship. It is considered that claim 1 lacks support by a disclosure in the description in the meaning of Article 6 of the PCT.

Furthermore, claim 6 relates to a process for producing a vinylidene fluoride resin monofilament "in which a vinylidene fluoride resin monofilament obtained by melt spinning and subsequent stretching is subjected to a high-temperature relaxation treatment in which the monofilament is heat-treated in an oil bath heated at 140-175°C for a period as extremely short as 0.05 to 0.5 seconds." However, the processes which are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to ones in which a vinylidene fluoride resin monofilament obtained by stretching a monofilament of the core-sheath structure having a specific inherent-viscosity relationship under stretch-ratio and stretching-temperature conditions in an extremely narrow range is subjected to the heat treatment. It is considered that claim 6 lacks support by a disclosure in the description in the meaning of Article 6 of the PCT.

Therefore, a search for the vinylidene fluoride resin monofilament and the process for producing the vinylidene fluoride resin monofilament was made with respect to the monofilaments of the core-sheath structure having a specific inherent-viscosity relationship which are specifically described in the description and to the processes for producing these which are specifically described in the description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F8/10, 6/12, A01K91/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F8/10, A01K91/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 59-144614 A (呉羽化学工業株式会社), 1984.08.18, 特許請求の範囲 実施例1~6 &US 4521483 A | 1-11 |
| A | JP 10-292226 A (東レ・モノフィラメント株式会社), 1998.11.04, 特許請求の範囲 実施例1, 2 (ファミリーなし) | 1-11 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.12.2004

国際調査報告の発送日

18.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

4S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP 9-119020 A (ユニチカ株式会社), 1997. 05. 06, 特許請求の範囲 段落【0017】 (ファミリーなし) | 1-11 |
| A | JP 60-231815 A (呉羽化学工業株式会社), 1985. 11. 18, 特許請求の範囲 &US 4629654 A | 1-11 |

請求の範囲第1項は「インヘレント粘度が1.40以上のフッ化ビニリデン系樹脂からなり、結節強度(JIS L1013)が600MPa以上、且つ引張最大荷重(JIS K7113)の概ね50%の引張荷重を1分間印加し荷重解放後3時間経過後の糸よれ指数が0.9以上」という物性により定義されたフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントに関するものである。そして第1項は当該物性を示すフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントを全て包含するものであるが、PCT第5条の意味において開示されているのは特定のインヘレント粘度の関係にある芯-鞘構造を有するモノフィラメントのみであって、PCT第6条の意味での明細書の開示による裏付けを欠くものと認める。

また同第6項は「熔融紡糸後延伸されたフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントを、温度140～175℃の加熱油浴中で0.05～0.5秒の極短時間の高温緩和熱処理に付す」フッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントの製造方法に関するが、PCT第5条の意味において開示されているのは特定のインヘレント粘度の関係にある芯-鞘構造を有するモノフィラメントを非常に近接した範囲の延伸倍率、延伸温度条件下で延伸したフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントを熱処理に供するもののみであって、PCT第6条の意味での明細書の開示による裏付けを欠くものと認める。

したがって、調査はフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメント及びフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントの製造方法について明細書に具体的に記載されている特定のインヘレント粘度の関係にある芯-鞘構造を有するモノフィラメントとその製造方法について行った。